

⑥

Int. Cl. 2:

C 07 D 249/08

⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Behörden-eigentum

DE 27 35 872 A 1

⑩

# Offenlegungsschrift 27 35 872

⑪

Aktenzeichen: P 27 35 872.1

⑫

Anmelde-Tag: 9. 8. 77

⑬

Offenlegungs-Tag: 16. 2. 78

⑭

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱ ⑲

10. 8. 76 V.St.v.Amerika 713308 27. 4. 77 V.St.v.Amerika 791632

⑳

Bezeichnung: 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel

㉑

Anmelder: Janssen Pharmaceutica N.V., Beerse (Belgien)

㉒

Vertreter: Vossius, V., Dr.; Vossius, D., Dipl.-Chem.; Hiltl, E., Dr.; Pat.-Anwälte,  
8000 München

㉓

Erfinder: Heeres, Jan, Vosselaar; Backx, Leo J.J., Arendonk;  
Mostmans, Joseph A., Antwerpen (Belgien)

DE 27 35 872 A 1

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL  
PATENTANWÄLTE

2735872

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 88 · PHONE: (089) 47 40 75  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 5-29453 VOPAT D

9. AUG. 1977

5 u.Z.: M 293  
Case: JAB 215

JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.

Beerse, Belgien

10 " 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel "

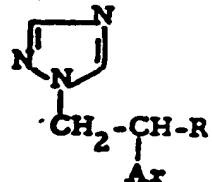
Priorität: 10. August 1976, V.St.A., Nr. 713 308  
27. April 1977, V.St.A., Nr. 791 632

15

Patentansprüche

1. 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole der allgemeinen Formel I

20



(I)

in der Ar einen Phenyl-, Mono-, Di- oder Trihalogenphenyl-,  
25 niederen Alkylphenyl-, niederen Alkoxyphenyl-, Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Trifluormethylphenylrest bedeutet und R einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-, Aryl-

809807/0761

L

ORIGINAL INSPECTED

1 nieder-alkyl-, Aryloxy-nieder-alkyl- oder einen Rest der  
Formel:  $-O-R^1$  darstellt, in der  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis  
10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl-, niederen Alki-  
nyl- oder Aryl-nieder-alkylrest bedeutet, wobei der Arylrest  
5 eine Phenyl-, Naphthalenyl- oder substituierte Phenylgruppe  
ist und die letztgenannte substituierte Phenylgruppe 1 bis 3  
Substituenten aus der Reihe der Halogenatome, Cyan-, Nitro-  
oder Phenylgruppen, niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyreste  
aufweist, mit der Maßgabe, daß bei mehr als einem Substituen-  
10 ten nur einer davon eine Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppe ist,  
und deren physiologisch verträgliche Säureadditionssalze.

2. 1- $\text{/\ell}_2$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl-1H-1,2,4-triazol  
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

15

3. 1- $\text{/\ell}_2$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl-1H-1,2,4-triazol  
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

4. 1- $\text{/\ell}_2$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl-1H-1,2,4-triazol  
20 und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

5. 1- $\text{/\ell}_2$ -(2,4-Dichlorphenyl)- hexyl 1H-1,2,4-triazol  
und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

25 6. 1- $\text{/\ell}_4$ -(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butyl-1H-1,2,4-  
triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditions-  
salze.

- 3 -

1 7. 1-/4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl-1H-1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

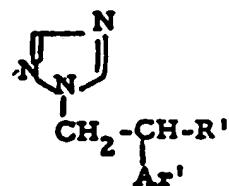
5 8. 1-/2-(2,4-Dibromphenyl)-hexyl-1H-1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

9. 1-/2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl-1H-1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

10 10. 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl-1H-1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

15 11. 1-/2-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-1H-1,2,4-triazol und seine physiologisch verträglichen Säureadditionsalze.

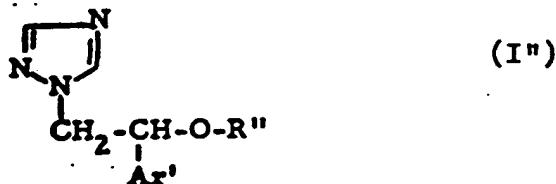
20 12. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I'



25 in der Ar' eine Dichlorphenyl- oder Dibromphenylgruppe bedeutet und R' einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl- oder 2-Propenylrest darstellt, und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

## 1 13. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I"

5

10 in der Ar' eine Dichlorphenyl- oder Dibromphenylgruppe be-  
deutet und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15 eine 2-Propenyl- oder 2-Propinylgruppe darstellt,

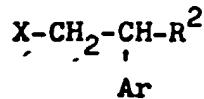
und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.

## 14. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen nach Anspruch

1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) eine Verbindung der Formel II

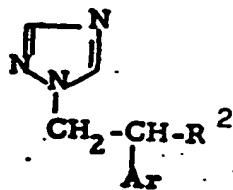
15

20 oder deren Alkalimetallsalz mit einer Verbindung der For-  
mel25 in der R<sup>2</sup> dieselbe Bedeutung wie R mit Ausnahme des Rests:-O-R<sup>1</sup> hat und X eine reaktive Esterfunktion ist, z.B.ein Halogenatom, eine Methansulfonyl- oder 4-Methylbenzol-  
sulfonylgruppe, unter Erwärmen in einem geeigneten polaren  
organischen Lösungsmittel, vorzugsweise bei Rückflußtem-  
peratur, zu einer Verbindung der Formel I-a umgesetzt:

L

809807/0761

1



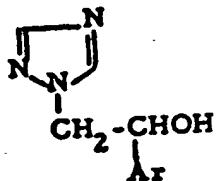
(I-a)

5

oder

(b) eine Verbindung der Formel IV

10

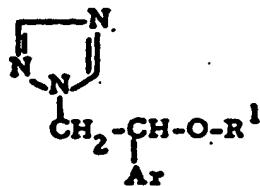


(IV)

15

oder deren Alkalimetallsalz mit einer Verbindung der Formel XR<sup>1</sup>, in der R<sup>1</sup> und X die vorstehende Bedeutung haben, in an sich bekannter Weise in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel zu einer Verbindung der Formel I-b O-alkyliert:

20



(I-b)

gegebenenfalls die in den Stufen (a) oder (b) erhaltenen Produkte in physiologisch verträgliche Säureadditionssalze überführt und gegebenenfalls die Verbindungen der Formel I in die optischen Isomeren auftrennt.

25

15. Fungizide Mittel, enthaltend mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 und einen inerten Trägerstoff.

L

809807/0761

VOSSIUS · VOSSIUS · HILTL      2735872  
PATENTANWÄLTE

SIEBERTSTRASSE 4 · 8000 MÜNCHEN 60 · PHONE: (089) 47 40 75  
CABLE: BENZOLPATENT MÜNCHEN · TELEX 8-29453 VOPAT D

-6-

9. AUG. 1977

5 u.Z.: M 293  
Case: JAB 215

JANSSEN PHARMACEUTICA N.V.

Beerse, Belgien

---

10 " 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole, Verfahren zu deren Herstellung und diese Verbindungen enthaltende fungizide Mittel "

---

15 Die Erfindung betrifft neue 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole mit fungizider und pflanzenwuchsregulierender Wirkung.

Fungizid wirksame und pflanzenwuchsregulierende Imidazol- und Triazolderivate sind bereits bekannt; vgl. z.B.

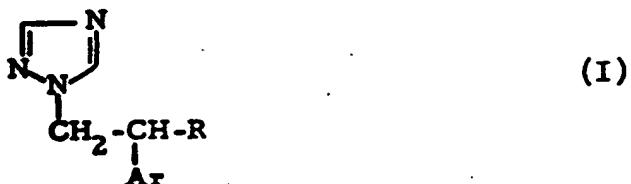
20 US-PSen 3 717 655, 3 658 813, 3 927 017, 3 821 394, 3 897 438 und 3 647 814..  
Von diesen bekannten Triazolderivaten unterscheiden sich die Verbindungen der Erfindung durch die Art der substituierten Äthyl-Seitenkette in der 1-Stellung des Triazolkerns,  
25 während der Hauptunterschied zu den Imidazolderivaten in dem Ersatz der Imidazolgruppe durch die 1H-1,2,4-Triazolgruppe zu sehen ist.

809807/0781

~~-2-~~  
~~-7-~~

1 Gegenstand der Erfindung sind 1-(2-Aryläthyl)-1H-1,2,4-triazole der allgemeinen Formel I

5



in der Ar einen Phenyl-, Mono-, Di- oder Trihalogenphenyl-niederer Alkylphenyl-, niederen Alkoxyphenyl-, Nitrophenyl-, Cyanphenyl- oder Trifluormethylphenylrest bedeutet und R  
 10 einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-, Aryl-nieder-alkyl-, Aryloxy-nieder-alkyl- oder einen Rest der Formel:  $-O-R^1$  darstellt, in der  $R^1$  einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl-, niederen  
 15 Alkinyl- oder Aryl-nieder-alkylrest bedeutet, wobei der Arylrest eine Phenyl-, Naphthalenyl- oder substituierte Phenylgruppe ist und die letztgenannte substituierte Phenylgruppe 1 bis 3 Substituenten aus der Reihe der Halogenatome, Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppen, niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyreste aufweist, mit der Maßgabe, daß wenn mehr als ein Substituent vorhanden ist, nur einer davon eine Cyan-, Nitro- oder Phenylgruppe ist,  
 20 und deren physiologisch verträglichen Säureadditionssalze.  
 25 Die Alkylreste R und  $R^1$  umfassen geradkettige und verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie die Methyl-, Äthyl-, 1-Methyläthyl-, 1,1-Dimethyläthyl-, Propyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-,

- 8 -

1 Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl- und Decylgruppe.

Unter "niederen Alkylresten" werden geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die Methyl-, Äthyl-, 1-Methyläthyl-, Propyl-, 1-Methyl-

5 propyl-, 2-Methylpropyl-, Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppe.

Unter "niederen Alkenylresten" werden geradkettige oder verzweigte ungesättigte Alkenylreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die 2-Propenyl-, 1-Methyl-2-propenyl-, 2-Butenyl-, 3-Butenyl-, und 2-Hexenylgruppe.

10 Unter "Cycloalkylresten" werden cyclische Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen verstanden, wie z.B. die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylgruppe.

Die "Halogenatome" beziehen sich auf Halogene mit einem Atomgewicht von weniger als 127; d.h. auf Chlor-, Brom-,

15 Fluor- und Jodatome.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) haben die Formel (I')



20

in der Ar' eine Phenyl-, Mono- oder Dihalogenphenyl- oder Methylphenylgruppe bedeutet und R' einen Alkylrest mit 1 bis 25 10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl-, niederen Alkenyl-, Arylmethyl- oder Aryläthylrest darstellt, wobei der Arylrest vorzugsweise eine Phenyl-, Halogenphenyl-, Methylphenyl- oder Methoxyphenylgruppe ist.

- ✓ -  
- 9 -

1 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I') bei denen Ar' eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Fluorphenyl-, Bromphenyl-, Dichlorphenyl-, Dibromphenyl- oder Methylphenylgruppe ist, wobei die Dichlor- und Dibromphenylgruppe am meisten bevorzugt sind, und R' einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkyl- oder 2-Propenylrest bedeutet, wobei Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und die 2-Propenylgruppe am meisten bevorzugt sind.

10 Spezielle Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (I') sind:

1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-propyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-butyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  

15 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-pentenyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;

20 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-3-(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-

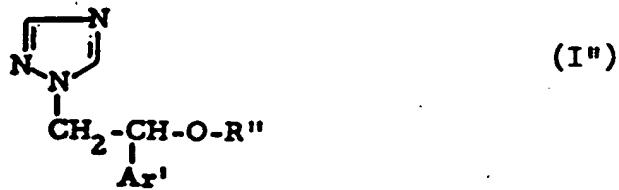
25 triazol;  
 1-2-(2,4-Dibromphenyl)-hexyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dibromphenyl)-4-methylpentyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylbutyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;

- 5 -  
- 10 -

1 1- $\text{[2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylpentyl]}$ -1H-1,2,4-triazol;  
 1- $\text{[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl]}$ -1H-1,2,4-triazol und  
 1- $\text{[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl]}$ -1H-1,2,4-triazol.  
 5

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (I) hat die Formel (I'')

10



15 in der Ar' die vorstehende Bedeutung hat und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen niederen Alkenyl- oder niederen Alkinylrest darstellt.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I''), bei  
 denen Ar' eine Phenyl-, Chlorphenyl-, Fluorphenyl-, Brom-  
 20 phenyl-, Dichlorphenyl-, Dibromphenyl- oder Methylphenylgruppe ist, wobei die Dichlor- und Dibromphenylgruppe am meisten bevorzugt sind, und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine 2-Propenyl- oder 2-Propinylgruppe darstellt, wobei Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen am 25 meisten bevorzugt sind.

Spezielle Beispiele für bevorzugte Verbindungen der Formel (I'') sind:

Γ

- 5 -  
- 11 -

1 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-äthoxyäthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxyäthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyloxy)-äthyl<sup>7</sup>-1H-  
 1,2,4-triazol;  
 5 1-/2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(entyloxy)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-triazol;  
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-  
 triazol und  
 10 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-methylpropoxy)-äthyl<sup>7</sup>-1H-1,2,4-  
 triazol.

## Verbindungen der Formel (Ia)

15



in der Ar die vorstehende Bedeutung hat und R<sup>2</sup> einen Alkyl-,  
 20 Cycloalkyl-, Cycloalkyl-nieder-alkyl-, niederen Alkenyl-,  
 Aryl-nieder-alkyl- oder Aryloxy-nieder-alkylrest darstellt,  
 können dadurch hergestellt werden, daß man  
 1H-1,2,4-Triazol(II) mit einem geeigneten reaktiven Ester (III),  
 bei dem Ar und R<sup>2</sup> die vorstehende Bedeutung haben und X eine  
 25 reaktive Esterfunktion darstellt, z.B. ein Halogenatom oder  
 eine Methylsulfonyloxy- oder (4-Methylphenyl)-sulfonyloxy-  
 gruppe, N-alkyliert.

L

809807/0761

- 7 -  
- 12 -

- 1 Bei der Reaktion zwischen (II) und (III) überführt man vorzugsweise zunächst (II) durch Umsetzen mit einer geeigneten starken Metallbase, wie Natriumhydrid, Natriummethylat oder Natriumamid, in ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise das
- 5 Natriumsalz, und erwärmt dann das Metallsalz unter Röhren in einem geeigneten polaren organischen Lösungsmittel mit (III). Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Amide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, und Nitrile, wie Acetonitril und Benzonitril.

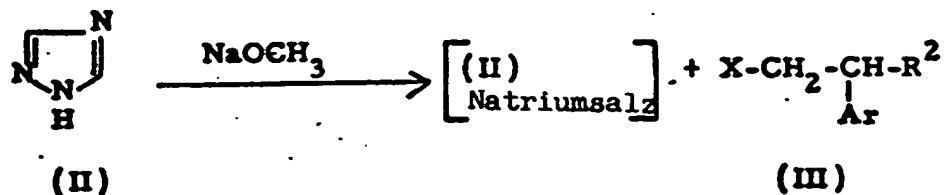
10

- Man kann aber auch (II) und (III) direkt ohne vorherige Salzbildung miteinander umsetzen, wobei die Reaktion vorzugsweise in einem der vorstehend genannten polaren organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer geeigneten Base durchgeführt
- 15 wird, um die während der Reaktion freigesetzte Säure abzufangen. Geeignete Basen sind z.B. anorganische Basen, wie Natrium- und Kaliumcarbonat, oder -hydrogencarbonat, und organische Basen, wie N,N-Diäthyläthanamin und Pyridin. Etwas erhöhte Temperaturen sind zur Beschleunigung der Reaktion
- 20 günstig und vorzugsweise wird die Reaktion bei der Rückflußtemperatur des Reaktionsgemischs durchgeführt.

Die beschriebenen Reaktionen können folgendermaßen dargestellt werden:

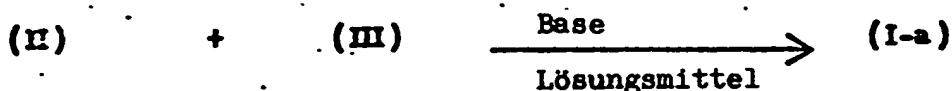
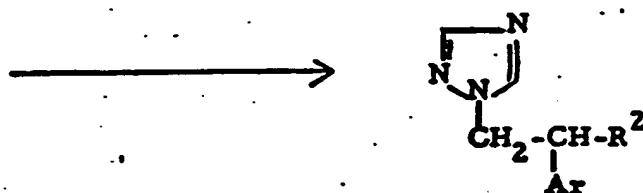
25

- 3 -  
- 13 -

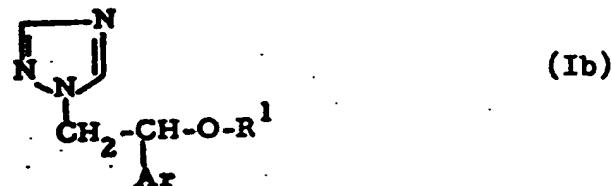


5

10



15 Verbindungen der Formel (Ib)

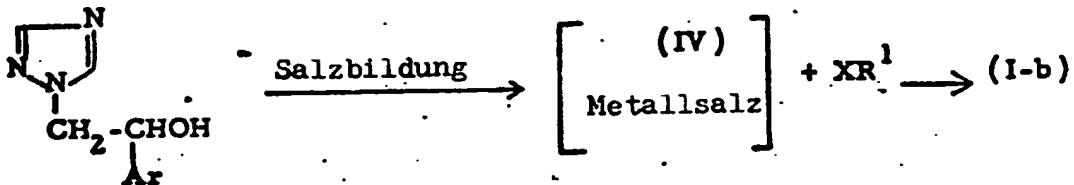


20 in der Ar und R<sup>1</sup> die vorstehende Bedeutung haben, können dadurch hergestellt werden, daß man eine Hydroxyverbindung der Formel (IV) mit einem geeigneten reaktiven Ester der Formel: XR<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> und X die vorstehende Bedeutung haben, nach bekannten Methoden O-alkyliert. In einem bevorzugten  
25 O-Alkylierungsverfahren überführt man die Hydroxyverbindung (IV) zunächst in ein Alkalimetallsalz, in dem man sie mit einem geeigneten Metallierungsmittel, wie Natriumhydrid, Natriummethylat oder Natriumamid, behandelt, und setzt dann

~~- 9 -~~~~- 14 -~~

1 das erhaltene Metallsalz mit  $XR^1$  um. Die Umsetzung erfolgt in einem geeigneten, bei der Reaktion inerten organischen Lösungsmittel, z.B. einem aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol oder Methylbenzol, einem Keton, wie 2-Propanon  
 5 oder 4-Methyl-2-pentanon, einem Äther, wie 1,1'-Oxybisäthan oder 2,2'-Oxybispropan, einem Amid, wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, oder einem anderen üblichen Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid oder Nitrobenzol, bzw. Gemischen dieser Lösungsmittel.

10



(IV)

15

Die nach den vorstehend beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen der Formel (I) werden aus dem Reaktionsgemisch isoliert und gegebenenfalls nach üblichen Methoden gereinigt.

20 Die in Form der freien Base entstehenden Verbindungen der Formel (I) können in ihre physiologisch verträglichen Säure-additionssalze überführt werden, indem man sie mit einer geeigneten Säure umsetzt, z.B. einer anorganischen Säure, etwa einer Halogenwasserstoffsäure, wie Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Thiocyansäure oder Phosphorsäure, oder einer organischen Säure, wie Essigsäure, Propionsäure, Hydroxyessigsäure, 2-Hydroxypropionsäure, 2-Oxopropionsäure, Oxalsäure,

25

L

809807/0761

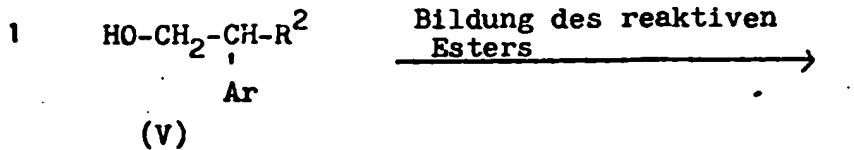
J

1 Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure,  
2-Hydroxybernsteinsäure, 2,3-Dihydroxybernsteinsäure, 2-Hy-  
droxy-1,2,3-propantricarbonsäure, Benzoesäure, 3-Phenyl-2-  
propensäure,  $\alpha$ -Hydroxybenzolessigsäure, Methansulfonsäure,  
5 Äthansulfonsäure, Hydroxyäthansulfonsäure, 4-Methylbenzol-  
sulfonsäure, 2-Hydroxybenzoësäure, 4-Amino-2-hydroxybenzoë-  
säure, 2-Phenoxybenzoësäure oder 2-Acetoxybenzoësäure. Die  
Salze können auch umgekehrt auf übliche Weise in die ent-  
sprechenden freien Basen überführt werden, z.B. durch Umset-  
zen mit einer Base, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid.

Eine Anzahl der reaktiven Esterzwischenprodukte der Formel  
(III) ist bekannt und lässt sich nach bekannten Literaturver-  
fahren herstellen. Derartige Verbindungen und Verfahren zu  
15 ihrer Herstellung sind z.B. in der US-PS 3 927 017 beschrie-  
ben.

Im allgemeinen werden die Zwischenprodukte der Formel (III)  
dadurch hergestellt, daß man den entsprechenden Alkohol (V)  
20 nach an sich bekannten Methoden in den gewünschten reaktiven  
Ester überführt. Beispielsweise werden Methansulfonate und  
4-Methylbenzolsulfonate durch Behandeln des Alkohols mit  
Methansulfonylchlorid bzw. 4-Methylbenzolsulfonylchlorid in  
Gegenwart eines geeigneten Säureacceptors, wie Pyridin, er-  
halten. Halogenide lassen sich durch Behandeln des Alkohols  
25 mit einem geeigneten Halogenierungsmittel, wie Phosphorpenta-  
chlorid oder Phosphortribromid, herstellen.

- 14 -  
- 16 -



5 Die Alkoholzwischenprodukte der Formel (V), von denen einige bekannte Verbindungen sind, können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. auf die folgende Weise:

Ein geeignetes substituiertes Arylacetonitril der Formel (VI) wird mit einem geeigneten reaktiven Ester: R<sup>2</sup>X (VII) alkyliert. Die Alkylierung erfolgt vorzugsweise dadurch, daß man das Arylacetonitril zunächst mit einer geeigneten starken Base, wie Natriumhydrid, in Berührung bringt, und dann das Reaktionsgemisch mit dem reaktiven Ester versetzt. Geeignete Lösungsmittel für diese Reaktion sind z.B. Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und Hexamethylphosphorsäuretriamid, andere polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, oder Gemische dieser Lösungsmittel mit z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol.

20 Die in dieser Stufe entstehenden substituierten Arylacetonitrile (VIII) werden dann in einen Alkylester (IX) der entsprechenden Carbonsäure überführt. Diese Umwandlung des Nitrils in den Ester kann in einer Stufe erfolgen, z.B. durch Erhitzen des Nitrils in einem geeigneten Alkohol oder einem Gemisch aus einem Alkohol mit einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, wie 2,2'-Oxybispropan, in Gegenwart einer starken nicht oxidierenden Mineralsäure, wie Chlorwasserstoffsäure. Das Nitril kann aber auch zunächst

- 12 -  
- 13 -

1 auf übliche Weise zu der entsprechenden Arylessigsäure hydrolysiert werden, z.B. mit Natriumhydroxid in 1,2-Äthandiol, worauf man die Säure nach bekannten Methoden in den gewünschten Ester überführt.

5

Die Ester (IX) können auch durch übliche Alkylierung eines geeigneten Arylessigsäurealkylesters (X) mit  $R^2X$  hergestellt werden.

10

Die Alkohole (V) werden schließlich durch Reduktion von (IX) mit einem geeigneten Reduktionsmittel, wie Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid, in Gegenwart eines Lithiumsalzes, vorzugsweise eines Halogenids, wie Lithiumjodid oder Lithiumchlorid, erhalten.

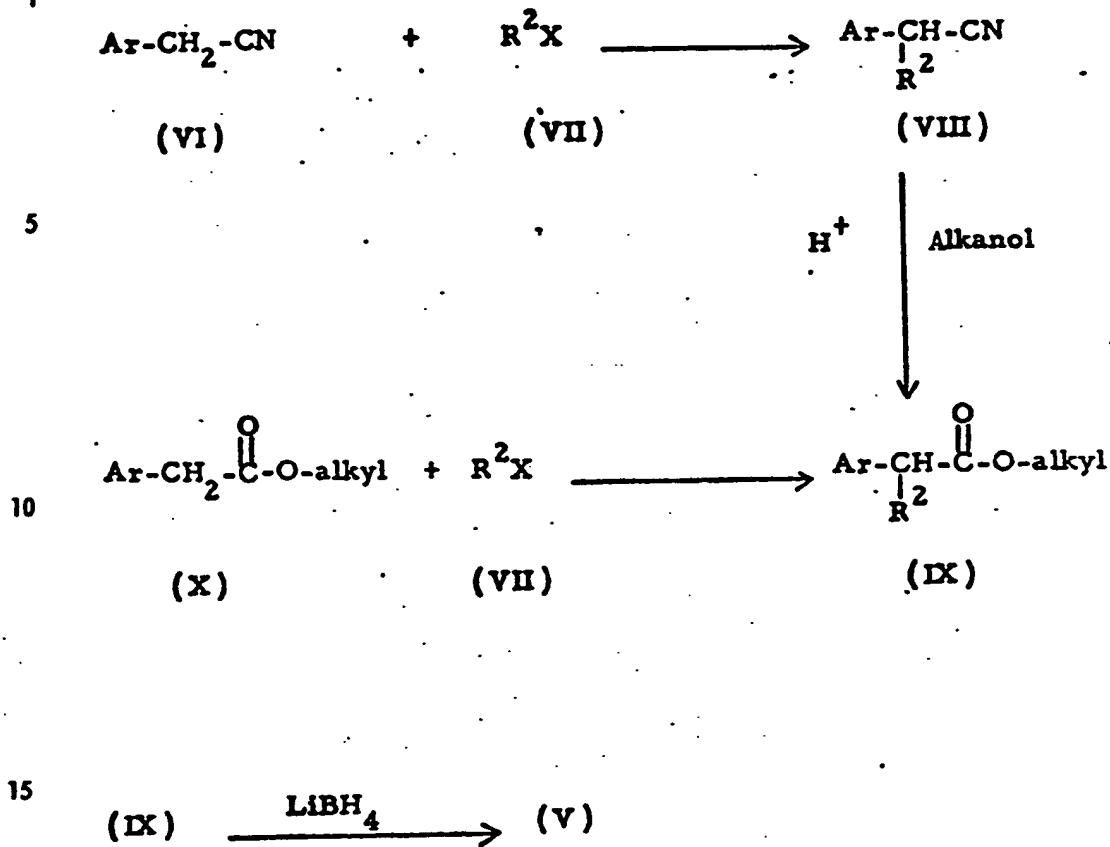
15

Die vorstehenden Reaktionen lassen sich folgendermaßen schematisch darstellen:

20

25

- 17 -  
- 18 -



Die Ausgangsmaterialien der Formeln (VI) und (VII) sind bekannt und können auf bekannte Weise hergestellt werden. Beispieleweise erhält man Ausgangsmaterialien der Formel (VII), bei denen R<sup>2</sup> ein Aryloxy-nieder-alkylrest und X ein Halogenatom ist, durch O-Alkylierung eines geeigneten Hydroxyarens mit einem geeigneten Dihalogen-niederalkan unter Verwendung z.B. einer wäßrigen Alkalibase als Reaktionsmedium.

25

Die Zwischenprodukte der Formel (IV) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der DT-OS 2 431 407 beschrieben. Die Zwischenprodukte (IV) werden hiernach durch Reduktion der entsprechenden Ketone (XI) mit einem geeigneten Reduktionsmit-  
 L 809807/0761

- 14 -  
- 19 -

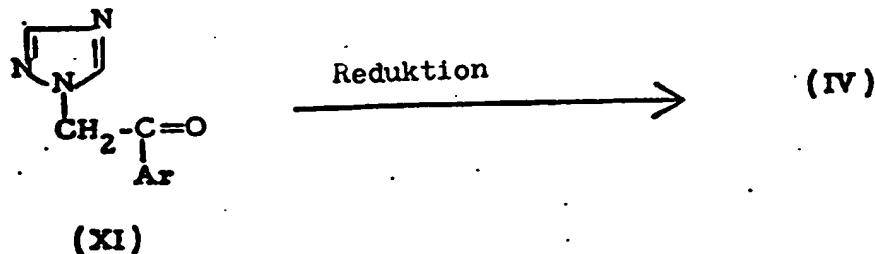
1 tel hergestellt, z.B. mit Aluminium-2-propylat, Komplexhydriden, wie Natriumborhydrid, oder durch katalytische Hydrierung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie Raney-Nickel.

5

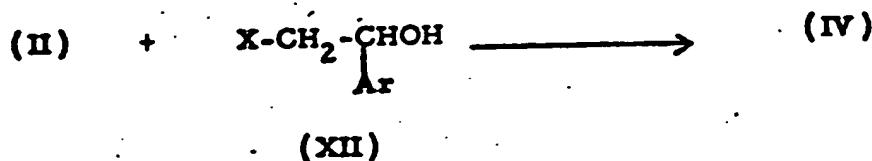
Ein anderes neues Verfahren zur Herstellung der Zwischenprodukte der Formel (IV) besteht darin, daß man 1H-1,2,4-Triazol (II) mit einem geeigneten reaktiven Ester der Formel (XII), in der X eine der vorstehend genannten reaktiven Estergruppen 10 ist, auf ähnliche Weise wie bei der Herstellung der Verbindungen (I) aus (II) und (III) umsetzt.

Die vorstehenden Reaktionen können folgendermaßen schematisch dargestellt werden:

15



20



25

Die bei diesen Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien sind bekannt und können auf bekannte Weise hergestellt werden.

- 1 Aufgrund der Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in den Verbindungen (I) können diese in Form von optischen Stereoisomeren (Enantiomeren) vorliegen. Diese Enantiomeren sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie können
- 5 durch übliche Auftrennung der racemischen Produkte hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) und ihre Säureadditionssalze sind wirksame Fungizide. Sie eignen sich insbesondere als

- 10 fungizide Mittel für die Landwirtschaft, wobei sie gegen eine Vielzahl von Pilzen wirksam sind, z.B. den Verursachern des Meltaus bei verschiedenen Pflanzenarten, wie Erysiphe graminis, Erysiphe polygoni, Erysiphe cichoracearum, Erysiphe polyphaga, Podosphaera leucotrichia, Sphaerotheca pannosa, Sphaerotheca mors-uvae und Uncinulle necator, so- wie anderen phytopathogenen Fungi, wie Septoria apii und Uromyces phaseoli.

Die fungiziden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die nachstehenden Versuchsergebnisse näher erläutert.

A. Prophylaktische Wirkung gegen Erysiphe cichoracearum bei der Blattbehandlung von Gurkenpflanzen

Etwa 10 Tage alte Gurkenpflanzen werden mit wäßrigen Lösungen besprüht, die 100, 10 bzw. 1 ppm der Testverbindungen enthalten, während eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt. Nach dem Trocknen der Pflanzen werden diese mit Sporen von Erysophe cichoracearum künstlich infiziert, indem man die

2735872

- 16 -  
- 21 -

1 Pflanzen leicht mit einem stark infizierten Blatt reibt.  
Am 15. Tag nach der künstlichen Infektion bestimmt man das Ausmaß des Pilzbefalls anhand des prozentualen Anteils der durch den Pilz angegriffenen Blattoberfläche. Pro Versuch  
5 werden drei Pflanzen verwendet und man errechnet den Mittelwert für diese drei Pflanzen. Die in den Tabellen I und II genannten Ergebnisse beruhen auf folgendem Bewertungssystem:

	<u>Bewertung</u>	<u>nicht angegriffene Blatt-oberfläche (%)</u>
10	0	0
	1	< 10
	2	11 bis 50
	3	> 50

15

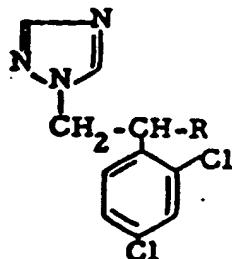
20

25

L 809807/0781

Tabelle I

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum  
bei Gurken (Blattbehandlung)



Ver- bin- dung	R	Base oder Salz	Bewertung		
			100 ppm	10 ppm.	1 ppm.
10	CH <sub>3</sub>	Base	0	0	0
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Base	0	0	0
2	nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Base	0	0	0
3	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
4	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
5	CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
6	CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
7	nC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	2
8	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
9		HNO <sub>3</sub>	0	0	1
10		HNO <sub>3</sub>	0	0	2
11		Base	0	1	2
12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Base	0	1	2
13	CH <sub>2</sub> -	HNO <sub>3</sub> 0,5 H <sub>2</sub> O	1	3	3
14	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Base	0	0	2
15	CH <sub>2</sub> -(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HNO <sub>3</sub>	0	0	3
16	CH <sub>2</sub> -(2-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
17	CH <sub>2</sub> -(4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	0	2
18	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HNO <sub>3</sub>	0	0	3
19	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -O-(3,5-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )	HNO <sub>3</sub>	1	2	3

-----8098077076T-----

- 18 -  
- 23 -

2735872

1

Tabelle I - Fortsetzung

Ver- bin- dung	R	Base oder Sal.z	Bewertung		
			100 ppm.	10 ppm.	1 ppm.
5	20 $(CH_2)_3-O-(3-CH_3-4-Cl-C_6H_3)$	HNO <sub>3</sub>	1	3	3
	21 $(CH_2)_3-O-(2-CH_3-4-Cl-C_6H_3)$	HNO <sub>3</sub>	1	0	2
	22 $(CH_2)_3-O-(2-Br-4-CH_3-C_6H_3)$	HNO <sub>3</sub>	0	0	1
	23 $(CH_2)_3-O-(2,4-Cl_2-6-CH_3-C_6H_2)$	HNO <sub>3</sub>	2	2	3
	24 $(CH_2)_3-O-(2,4,6-Br_3-C_6H_2)$	HNO <sub>3</sub>	0	0	1
10	25 $(CH_2)_3-O-(2-Cl-4-C_6H_5-C_6H_3)$	HNO <sub>3</sub>	0	1	2
	26 $(CH_2)_3-O-(2-naphthalenyl)$	HNO <sub>3</sub>	0	0	2
	27 O-CH <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	3
	28 O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
	29 O-nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
15	30 O-nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
	31 O-nC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	1
	32 O-nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
	33 O-nC <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	1
	34 O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
20	35 O-CH <sub>2</sub> -C≡CH	base	0	0	2

25

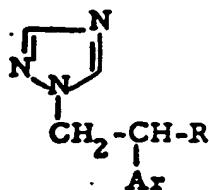
809807/0761

1

Tabelle II

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum  
bei Gurken (Blattbehandlung)

5



10	Ver- bin- dung	Ar	R	Base oder Salz	Bewertung		
					100 ppm	10 ppm	1 ppm
	36	2,4-Br <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	HNO <sub>3</sub>	0	0	0
15	37	2-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	1	2
	38	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	1	2
	39	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	Base	0	2	3
20	40	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	1	2
	41	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	3	3
	42	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	-	0	1
25	43	4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	0	1
	44	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	HCl	0	2	3

809007/0761

1 B. Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe graminis bei der Blattbehandlung von Gerste

Etwa 8 cm hohe junge Gerstepflanzen werden mit wäßrigen Lösungen besprüht, die 100, 10 bzw. 1 ppm der Testverbindungen 5 enthalten, werden eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt. Nach dem Trocknen der Pflanzen werden diese durch Bestäuben mit den Conidien von Erysiphe graminis künstlich infiziert. Nach 10 Tagen wird der Pilzbefall auf dieselbe Weise wie im Versuch A ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wieder- 10 gegeben, wobei die Verbindungsnummern und das Bewertungssystem denen der Tabellen I und II entsprechen.

Tabelle III

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Erysiphe graminis bei Gerste (Blattbehandlung)

15

20

25

Verbindung	Bewertung		
	100 ppm	10 ppm	1 ppm
1	1	1	3
2	0	0	2
3	0	1	2
4	0	1	2
5	0	1	2
6	0	0	1
7	0	1	1
8	0	1	2
9	0	1	3
10	0	1	2
11	1	2	2
12	1	3	3

009807/0761

- 24 -  
- 26 -

2735872

1

Tabelle III - Fortsetzung

Verbindung	Bewertung		
	100 ppm	10 ppm	1 ppm
13	0	0	1
14	1	3	3
15	0	1	1
16	1	2	3
17	1	2	3
18	1	2	3
19	1	3	3
22	1	2	3
24	1	3	3
26	2	2	3
27	2	3	3
28	1	1	2
29	1	1	2
30	1	1	1
31	1	2	3
32	1	3	3
33	1	2	3
34	1	2	2
35	1	3	3
36	0	0	1
37	1	3	3
38	0	0	1
39	2	3	3
40	1	3	3
41	1	2	3
42	1	1	1
43	0	1	1
44	0	0	1

809807/0761

1 C. Systemische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum bei Gurken

Etwa 10 Tage alte Gurkenpflanzen werden durch Bewässern des Erdreichs mit einer wäßrigen Lösung der Testverbindung behandelt. Pro Pflanze werden 100 ml angewandt und die Gesamtmenge der Testverbindung beträgt 10 bzw. 1 mg pro Pflanze.

5 Eine Kontrollgruppe erhält dieselbe Lösungsmenge, jedoch ohne Wirkstoff. 4 Tage darauf werden die Pflanzen mit *Erysiphe cichoracearum* künstlich infiziert, indem man sie leicht mit einem stark infizierten Blatt reibt. Nach 15 Tagen wird der Pilzbefall auf dieselbe Weise wie im Versuch A ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben, wobei die Verbindungsnummern und das Bewertungssystem denen der Tabellen I und II entsprechen.

10

15

20

25

- 27 -  
- 28 -

2735872

1

Tabelle IV

Systemische Wirksamkeit gegen Erysiphe cichoracearum bei  
Gurken

5

Verbindung	Bewertung	
	10 mg/Pflanze	1 mg/Pflanze
1	0	0
2	0	0
3	0	1
10	0	1
4	2	3
5	0	3
6	0	3
7	0	3
9	1	2
10	2	2
11	2	2
12	2	3
15	2	3
18	2	2
27	0	0
28	0	0
29	0	0
20	0	0
30	2	3
31	0	3
33	0	3
34	0	2
35	0	2
25	2	2
36		

809807/0761

1 D. Prophylaktische Wirksamkeit gegen Uromyces phaseoli bei der Blattbehandlung von Bohnen

Etwa 15 cm hohe junge Bohnenpflanzen werden mit wäßrigen Lösungen besprüht, die 250, 100 bzw. 10 ppm der Testverbindung 5 enthalten, während eine Kontrollgruppe unbehandelt bleibt. Nach dem Trocknen werden die Pflanzen durch Besprühen mit einer Sporensuspension von Uromyces phaseoli künstlich infiziert. Anschließend werden die Pflanzen 24 Stunden bei 18°C und einer relativen Feuchtigkeit von 95 bis 100 % inkubiert. 10 Tage nach der künstlichen Infektion wird der Pilzbefall auf dieselbe Weise wie in Versuch A ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle V wiedergegeben, wobei die Verbindungsnummern und das Bewertungssystem denen der Tabellen 10 I und II entsprechen.

15

20

25

809807/0761

-25-  
-30-

2735872

1

Tabelle V

Prophylaktische Wirksamkeit gegen Uromyces phaseoli bei  
Bohnen (Blattbehandlung)

5

Verbindung	Bewertung		
	250 ppm	100 ppm	10 ppm
1	1	2	3
2	1	1	3
3	1	1	2
4	0	1	1
5	0	0	3
6	0	0	1
7	0	0	2
9	0	0	3
10	0	2	3
11	2	3	3
28	1	2	3
29	1	1	3
30	1	2	3
31	1	2	3
32	1	2	3
33	0	0	3
34	1	2	2

10

15

20

Neben der fungiziden Wirkung besitzen die Verbindungen der  
25 Formel (I) auch wertvolle pflanzenwuchsregulierende Eigen-  
schaften. In Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, z.B.  
der untersuchten Pflanzenart und der angewandten Wirkstoff-  
dosis, kann eine Wachstumsstimulierung oder Wachstumshemmung

809807/0781

1 beobachtet werden.

Aufgrund dieser fungiziden und pflanzenwuchsregulierenden Aktivität betrifft die Erfindung ferner Mittel, die die Triazole der Formel (I) oder deren Säureadditionssalze als Wirkstoff in einem Lösungsmittel oder einem festen, halbfesten oder flüssigen Verdünnungsmittel bzw. Trägerstoff enthalten. Die Verbindungen der Erfindung können in geeigneten Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln in Form von Emulsionen Suspensionen, Dispersionen oder Salben, auf geeigneten festen oder halbfesten Trägerstoffen, in natürlichen oder synthetischen Seifen, Detergentien oder Dispersionsmedien, gegebenenfalls zusammen mit anderen Verbindungen mit arachnidizider, insektizider, ovizider, fungizider und/oder bakterizider Aktivität oder zusammen mit inaktiven Zusätzen angewandt werden.

Zur Herstellung von Pulverpräparaten geeignete feste Trägerstoffen sind z.B. verschiedene inerte, poröse und pulverförmige, anorganische oder organische Verteilungsmittel, wie Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat in Form von behandeltem Kalk oder gemahlenem Kalkstein, Kaolin, Siegelerde, Bentonit, Talcum, Kieselgur und Borsäure, Korkpulver, Sägemehl und andere feinpulverige Materialien von pflanzlichem Ursprung.

Der Wirkstoff wird mit diesen Trägerstoffen vermischt, indem man ihn z.B. damit vermahlt. Der inerte Trägerstoff kann

1 aber auch mit einer Lösung des Wirkstoffs in einem leicht  
flüchtigen Lösungsmittel getränkt werden, worauf man das Lö-  
sungsmittel durch Erwärmen oder durch Saugfiltration unter  
vermindertem Druck abtrennt. Durch Zusatz von Benetzungs-  
5 und/oder Dispersionsmitteln können die Pulverpräparate auch  
mit Wasser benetzbar gemacht werden, so daß Suspensionen ent-  
stehen.

Die zur Herstellung von Flüssigpräparaten verwendeten inerten  
10 Lösungsmittel sind vorzugsweise schwer entflammbar, geruch-  
los und gegenüber den Warmblütern und Pflanzen in der jewei-  
lichen Umgebung möglichst nicht toxisch. Lösungsmittel dieser  
Art sind unter anderem hochsiedende Öle von z.B. pflanzlichem  
Ursprung und niedrigsiedende Lösungsmittel mit einem Flamm-  
15 punkt von mindestens 30°C, wie Polyäthylenglykol, Isopropa-  
nol, Dimethylsulfoxid, hydrierte Naphthaline und alkylier-  
te Naphthaline. Auch Gemische dieser Lösungsmittel können  
verwendet werden. Die Lösungen werden auf übliche Weise her-  
gestellt, gegebenenfalls unter Verwendung von Lösungsvermitt-  
20 lern. Andere verwendbare Flüssigpräparate sind Emulsionen  
oder Suspensionen des Wirkstoffs in Wasser oder einem geeig-  
neten inerten Lösungsmittel sowie Konzentrate zur Herstel-  
lung derartiger Emulsionen, die direkt auf die gewünschte  
Konzentration eingestellt werden können. Zu diesem Zweck  
25 wird der Wirkstoff z.B. mit einem Dispergier- oder Emulgier-  
mittel vermischt. Der Wirkstoff kann auch in einem geeigne-  
ten inerten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert und gleich-  
zeitig oder anschließend mit einem Dispergier- oder Emulgier-  
L mittel vermischt werden. 09807/0781

1 Der Wirkstoff kann auch einem halbfesten, cremigen, pastösen oder wachsähnlichen Trägerstoff gegebenenfalls mit Hilfe eines Lösungspromotors und/oder Emulgators einverleibt werden. Vaseline und andere Cremebasen sind Beispiele für der-  
5 artige halbfeste Trägerstoffe.

Darüberhinaus kann der Wirkstoff in Form von Aerosolen ange-  
wandt werden. Zu diesem Zweck wird der Wirkstoff gegebenen-  
falls mit Hilfe geeigneter innerer Lösungsmittel als Träger-  
10 flüssigkeiten, z.B. Difluordichlormethan, das bei Atmosphären-  
druck unterhalb Raumtemperatur siedet, oder in anderen flüch-  
tigen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Auf diese Wei-  
se werden unter Druck stehende Lösungen erhalten, die beim  
Versprühen Aerosole bilden und sich daher insbesondere zur  
15 Bekämpfung von Pilzen, z.B. in geschlossenen Räumen und La-  
gern, sowie zur Behandlung und zum Schutz der Vegetation  
gegenüber Pilzbefall eignen.

Die Verbindungen und Mittel der Erfindung können auf übliche  
20 Weise angewandt werden. Die Pilze oder das gegen Pilzbefall  
zu behandelnde oder zu schützende Material können z.B. durch  
Bestäuben, Beregnen, Sprühen, Bürsten, Tauchen, Aufstrei-  
chen, Tränken oder auf andere geeignete Weise behandelt wer-  
den.

25

Bei Anwendung der Verbindungen der Erfindung in Kombination  
mit geeigneten Trägerstoffen, z.B. in Lösung, Suspension,  
als Stäubemittel, Pulverpräparate, Salben, Emulsionen oder

1 in ähnlichen Formen, wird über einen breiten Verdünnungsbe-  
reich hohe Aktivität beobachtet. Beispielsweise eignen sich  
Konzentrationen des Wirkstoffs im Bereich von 0,1 bis 10 Ge-  
wichtsprozent, bezogen auf das Gewicht des angewandten Mit-  
5 tels, zur wirksamen Bekämpfung von Pilzen. Natürlich können  
besondere Umstände auch höhere Konzentrationen erfordern.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile beziehen  
sich auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

10

#### B e i s p i e l 1

Zu einem gerührten und unter Rückfluß kochenden Gemisch aus  
122 Teilen 4-Chlor-3-methylphenol, 214,1 Teilen 1,3-Dibrom-  
propan und 850 Teilen Wasser wird innerhalb 1 Stunde eine  
15 Lösung von 34 Teilen Natriumhydroxid in 213 Teilen Wasser  
getropft. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht unter Rüh-  
ren unter Rückfluß gekocht. Hierauf kühlte man das Reaktions-  
gemisch auf Raumtemperatur ab und extrahiert das Produkt  
mit 765 Teilen Benzol. Der Extrakt wird mit 10prozentiger  
20 Natronlauge gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft.  
Der Rückstand wird zweimal destilliert, wobei 114 Teile  
4-(3-Brompropoxy)-1-chlor-2-methylbenzol; Kp. 119°C/0,6 Torr  
erhalten werden.

25

#### B e i s p i e l 2

Gemäß Beispiel 1 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen  
eines geeignet substituierten Phenols anstelle von 4-Chlor-3-  
methylphenol die folgenden Zwischenprodukte hergestellt:

809807/0761

1 1-(3-Brompropoxy)-4-chlor-2-methylbenzol; Kp. 115 bis 116°C/  
0,6 Torr;  
2-(3-Brompropoxy)-1,5-dichlor-3-methylbenzol; Kp. 118°C/  
0,6 Torr;  
5 4-(3-Brompropoxy)-3-chlor-[(1,1'-biphenyl)];  
2-Brom-1-(3-brompropoxy)-4-methylbenzol; Kp. 123 bis 126°C/  
0,8 Torr und  
1,3,5-Tribrom-2-(3-brompropoxy)-benzol; Kp. 160 bis 177°C.

10

B e i s p i e l 3

Zu einer gerührten und in einem Wasserbad gekühlten Suspension von 7 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion in 75 Teilen Dimethylsulfoxid wird innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 37 Teilen 2,4-Dichlorbenzolacetonitril in  
15 100 Teilen Dimethylsulfoxid getropft. Das Ganze wird 30 Minuten unter Kühlung in einem Wasserbad gerührt. Hierauf tropft man innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 56 Teilen 1-Brom-4-(2-bromäthoxy)-benzol in 125 Teilen Dimethylsulfoxid zu und röhrt weitere 30 Minuten. Dann gießt man das Reaktionsgemisch  
20 in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird in Petroläther digeriert, worauf man das Produkt abfiltriert und aus Äthanol kristallisiert. Es werden 38 Teile  
25  $\alpha$ -[(2-(4-Bromphenoxy)-äthyl]-2,4-dichlorbenzolacetonitril,  
F. 73,9°C, erhalten.

1           B e i s p i e l    4

In ein gerührtes und in einem Eisbad gekühltes Gemisch aus  
18,5 Teilen 2,4-Dichlorbenzolacetonitril und 180 Teilen  
N,N-Dimethylformamid wird Stickstoffgas eingeleitet. Hierauf  
5 gibt man portionsweise 3,2 Teile einer 78prozentigen Natron-  
lauge zu und röhrt das Ganze 1 Stunde. Dann werden innerhalb  
1 Stunde 17,8 Teile (Brommethyl)-cyclohexan unter weiterem  
Kühlen und Einleiten von Stickstoff zugetropft. Nach  
beendeter Zugabe röhrt man weitere 2 Stunden bei Raumtempera-  
10 tur, gießt das Reaktionsgemisch in Wasser, filtriert den  
Niederschlag ab und digeriert ihn in einem Gemisch aus Metha-  
nol und Wasser. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet,  
wobei 25,5 Teile 2,4-Dichlor- $\alpha$ -(cyclohexylmethyl)-benzolace-  
tonitril; F. 58,8°C, erhalten werden.

15

B e i s p i e l    5

Gemäß Beispiel 4 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen  
geeigneter Ausgangsmaterialien folgende Verbindungen herge-  
stellt:

20    $\alpha$ -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzolacetonitril; Kp. 104 bis 108°C/  
0,1 Torr und  
2,4-Dichlor- $\alpha$ -(2-cyclopentyläthyl)-benzolacetonitril;  
Kp. 130 bis 135°C/0,05 Torr.

25           B e i s p i e l    6

Zu einem gerührten und in einem Eisbad gekühlten Gemisch aus  
27,5 Teilen 2,4-Dibrombenzolacetonitril, 135 Teilen N,N-Di-  
methylformamid und 67,5 Teilen Benzol werden unter gleich-

- 1 zeitigem Einleiten von Stickstoff portionsweise 3,2 Teile einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion gegeben. Nach 1stündigem Rühren tropft man 14 Teile 1-Brombutan zu. Nach beendeter Zugabe röhrt man weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur, gießt dann das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird destilliert, wobei 22 Teile 2,4-Dibrom- $\alpha$ -butylbenzolacetonitril;
- 5 10 Kp. 124°C/0,05 Torr, erhalten werden.

#### B e i s p i e l 7

Gemäß Beispiel 6 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen eines geeigneten Bromids und eines geeigneten Arylacetonitrils anstelle von 1-Brombutan bzw. 2,4-Dibrombenzolacetonitril die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 2,4-Dichlor- $\alpha$ -/ $\beta$ -(4-chlor-3-methylphenoxy)-propyl/ $\beta$ -benzolacetonitril; Kp. 216 bis 219°C/0,05 Torr;
- 2,4-Dichlor- $\alpha$ -/ $\beta$ -(3,5-dichlorphenoxy)-propyl/ $\beta$ -benzolacetonitril; Kp. 210 bis 215°C/0,05 Torr;
- 2,4-Dichlor- $\alpha$ -/ $\beta$ -(2-naphthalenyloxy)-propyl/ $\beta$ -benzolacetonitril; F. 100°C;
- 25  $\alpha$ -/ $\beta$ -(2-Bromphenoxy)-propyl/ $\beta$ -2,4-dichlorbenzolacetonitril; F. 61,2°C;
- 2,4-Dichlor- $\alpha$ -/ $\beta$ -(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl/ $\beta$ -benzolacetonitril; F. 73°C;
- 2,4-Dichlor- $\alpha$ -/ $\beta$ -(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl/ $\beta$ -benzolacetonitril; Kp. 212 bis 216°C/0,05 Torr;

1 2,4-Dichlor- $\alpha$ -[ $\beta$ -(3-chlor-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)-propyl]-benzolacetonitril; F. 70,3°C;  
 $\alpha$ -[ $\beta$ -(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzol-acetonitril; Kp. 215 bis 219°C/0,05 Torr und  
5 2,4-Dichlor- $\alpha$ -[ $\beta$ -(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl]-benzolaceto-nitril; F. 85,2°C.

B e i s p i e l 8

Ein gerührtes Gemisch aus 18,5 Teilen 2,4-Dichlorbenzolace-tonitril, 90 Teilen N,N-Dimethylformamid und 67,5 Teilen Ben-zol wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff portionsweise mit 3,2 Teilen einer 78prozentigen Natrium-hydriddispersion versetzt. Nach 1stündigem Rühren bei Raum-temperatur gibt man 14,5 Teilen (2-Chloräthyl)-cyclohexan zu.  
10 Das Ganze wird zunächst 5 Stunden bei 40 bis 50°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte wer-den zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Durch Destillation des Rückstands werden 16 Tei-15 le (54 %) 2,2'-Dichlor- $\alpha$ -(2-cyclohexyläthyl)-benzolaceto-nitril; Kp. 145 bis 148°C/0,05 Torr, erhalten.

B e i s p i e l 9

20 25 Gemäß Beispiel 8 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien folgende Verbindungen herge-stellt:

- 1  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ , $\beta'$ -biphenyl-4-propannitril;  
Kp. 215 bis 230°C/0,05 Torr;  
2,4-Dichlor- $\alpha$ -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbutannitril als ölicher Rückstand;
- 5 4-Chlor- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-benzolbutannitril als ölicher Rückstand;  
4-Chlor- $\alpha$ -(4-methylphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 175 bis 178°C/0,1 Torr;  
 $\alpha$ -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbutannitril als ölicher Rück-
- 10 stand;  
 $\alpha$ -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbutannitril als ölicher Rückstand;
- 14 4-Chlor- $\alpha$ -(4-fluorphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 165 bis 168°C/0,1 Torr;
- 15  $\alpha$ -(4-Fluorphenyl)-4-methylbenzolbutannitril; Kp. 160 bis 165°C/0,3 Torr;  
4-Brom- $\alpha$ -(2-chlorphenyl)-benzolbutannitril; Kp. 176 bis 180°C/0,1 Torr und  
4-Brom- $\alpha$ -(4-bromphenyl)-benzolbutannitril als ölicher Rück-
- 20 stand.

B e i s p i e l 10

- 120 Teile Methanol werden unter Kühlung in einem Eisbad mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierauf gibt man 22 Teile
- 25 2,4-Dibrom- $\alpha$ -butylbenzolacetonitril zu und röhrt das Ganze unter Rückfluß über Nacht. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch ab, gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt mit 2,2'-Oxybispropan. Der Extrakt wird mit Wasser ge-

1 waschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Durch Destillation des Rückstands erhält man 16,5 Teile (68 %)  
2,4-Dibrom- $\alpha$ -butylbenzolessigsäuremethylester; Kp. 125°C/0,1  
0,1 Torr.

5

B e i s p i e l 11

Gemäß Beispiel 10 werden ausgehend von geeigneten Nitrilen die folgenden Ester hergestellt:

$\alpha$ -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als

10 Rückstand;

2,4-Dichlor- $\alpha$ -(cyclohexylmethyl)-benzolessigsäuremethylester  
als Rückstand;

2,4-Dichlor- $\alpha$ -(2-cyclopentyläthyl)-benzolessigsäuremethylest-  
er als Rückstand;

15 2,4-Dichlor- $\alpha$ -(2-cyclohexyläthyl)-benzolessigsäuremethylest-  
er als Rückstand;

$\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4-propionsäuremethylest-  
er als öliger Rückstand;

2,4-Dichlor- $\alpha$ -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbuttersäuremethylest-

20 er als öliger Rückstand;

4-Chlor- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-benzolbuttersäuremethylester;

Kp. 175 bis 178°C/0,1 Torr;

2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(2-naphthalenyloxy)-propyl]-benzolessigsäu-  
remethylester; F. 69,7°C;

25 4-Chlor- $\alpha$ -(4-methylphenyl)-benzolbuttersäuremethylester als  
öliger Rückstand;

$\alpha$ -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbuttersäuremethylester;

Kp. 178 bis 185°C/0,1 Torr;

- 1  $\alpha$ -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbuttersäuremethylester;  
Kp. 177 bis 180°C/0,1 Torr;  
4-Chlor- $\alpha$ -(4-fluorophenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öliger Rückstand;
- 5  $\alpha$ -(4-Fluorophenyl)-4-methylbenzolbuttersäuremethylester als Rückstand;  
4-Brom- $\alpha$ -(2-chlorophenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öliger Rückstand;
- 10  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -(4-bromophenyl)-benzolbuttersäuremethylester als öliger Rückstand;  
 $\alpha$ -[2-(4-Bromphenoxy)-äthyl]-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 15 2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(3,5-dichlorphenoxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;  
 $\alpha$ -[3-(2-Bromphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 20 2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester als öliger Rückstand;  
2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester als Rückstand;
- 25  $\alpha$ -[3-(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzolessigsäuremethylester als Rückstand;  
2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(3-chlor-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester und  
2,4-Dichlor- $\alpha$ -[3-(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl]-benzolessigsäuremethylester als öliger Rückstand.

1 Beispiel 12

Ein gerührtes Gemisch aus 22 Teilen 2,4-Dichlorbenzolessigsäuremethylester und 135 Teilen N,N-Dimethylformamid wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff mit 3,1 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Das Ganze wird bis zum Nachlassen des Schäumens gerührt und in einem Eisbad gekühlt. Hierauf tropft man 16 Teile Methyljodid zu und röhrt dann weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt mit 2,2'-Oxybispropan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 20 Teile (80 %) 2,4-Dichlor- $\alpha$ -methylbenzolessigsäuremethylester als Rückstand erhalten werden.

15 Beispiel 13

Ein gerührtes Gemisch aus 22 Teilen 2,4-Dichlorbenzolessigsäuremethylester und 135 Teilen N,N-Dimethylformamid wird unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff mit 3,1 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Man führt bis zum Nachlassen des Schäumens und versetzt dann mit 15 Teilen 2-Brompropan. Das Ganze wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, worauf man das Reaktionsgemisch in Wasser gießt und das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 24,5 Teile (94 %) 2,4-Dichlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolessigsäuremethylester als Rückstand erhalten werden.

1 140 Teile 1,1'-Oxybisäthan werden mit 3 Teilen Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Hierauf tropft man eine Lösung von  
24,5 Teilen 2,4-Dichlor- $\alpha$ -(1-methyläthyl)-benzolessigsäure-  
methylester in 35 Teilen 1,1'-Oxybisäthan unter Kühlung in  
5 einem Wasserbad zu. Nach beendeter Zugabe wird über Nacht  
bei Raumtemperatur weiter gerührt. Hierauf tropft man nach-  
einander 3 Teile einer 50prozentigen Natronlauge und 1 Teil  
Wasser zu und röhrt das Ganze 1 Stunde bei Raumtemperatur.  
Das Gemisch wird über calcinierte Diatomeenerde filtriert,  
10 worauf man den Filterkuchen mit 2,2'-Oxybispropan wäscht und  
das Filtrat eindampft. Es werden 20,5 Teile (93,5 %)  
2,4-Dichlor- $\beta$ -(1-methyläthyl)-benzoläthanol als Rückstand er-  
halten.

15 Beispiel 14

Ein Gemisch aus 16,5 Teilen 2,4-Dibrom- $\alpha$ -butylbenzolessigsäuremethylester, 11,5 Teilen Lithiumjodid-dihydrat und 180 Teilen Acetonitril wird bis zur vollständigen Lösung gerührt.  
Hierauf gibt man portionsweise 3,6 Teile Natriumborhydrid zu.  
20 Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch unter Rückfluß erhitzt und über Nacht unter Röhren bei Rückflußtemperatur gehalten. Nach dem Abkühlen säuert man das Reaktionsgemisch mit verdünnter Salzsäure an und gießt es in Wasser. Das Produkt wird mit 2,2'-Oxybispropan extrahiert. Der Extrakt wird  
25 mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 15 Teile (100 %) 2,4-Dibrom- $\beta$ -butylbenzoläthanol als Rückstand erhalten werden.

1 Beispiel 15

Gemäß Beispiel 14 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Methylester als Ausgangsmaterialien die folgenden Alkohole hergestellt:

5  $\beta$ -(3-Butenyl)-2,4-dichlorbenzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -methylbenzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -(cyclohexylmethyl)-benzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -(2-cyclopentyläthyl)-benzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -(2-cyclohexyläthyl)-benzoläthanol;  
10  $\beta$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -[1,1'-biphenyl]-4-propanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -(2,4-dichlorphenyl)-benzolbutanol;  
4-Chlor- $\beta$ -(4-chlorphenyl)-benzolbutanol;  
4-Chlor- $\beta$ -(4-methylphenyl)-benzolbutanol;  
 $\beta$ -(4-Bromphenyl)-2-methoxybenzolbutanol;  
15  $\beta$ -(4-Bromphenyl)-4-chlorbenzolbutanol;  
4-Chlor- $\beta$ -(4-fluorphenyl)-benzolbutanol;  
 $\beta$ -(4-Fluorphenyl)-4-methylbenzolbutanol;  
4-Brom- $\beta$ -(2-chlorphenyl)-benzolbutanol;  
4-Brom- $\beta$ -(4-bromphenyl)-benzolbutanol;  
20  $\beta$ -[2-(4-Bromphenoxy)-äthyl]-2,4-dichlorbenzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -[3-(3,5-dichlorphenoxy)-propyl]-benzoläthanol;  
 $\beta$ -[3-(2-Bromphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzoläthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -[3-(4-chlor-3-methylphenoxy)-propyl]-benzol-  
äthanol;  
25 2,4-Dichlor- $\beta$ -[3-(4-chlor-2-methylphenoxy)-propyl]-benzol-  
äthanol;  
2,4-Dichlor- $\beta$ -[3-(2-naphthalenyloxy)-propyl]-benzoläthanol;  
 $\beta$ -[3-(2-Brom-4-methylphenoxy)-propyl]-2,4-dichlorbenzol-  
äthanol;

- 1 2,4-Dichlor- $\beta$ -[ $\beta$ -(2,4-dichlor-6-methylphenoxy)-propyl]-benzoläthanol;
- 2,4-Dichlor- $\beta$ -[ $\beta$ -(3-chlor-[1,1'-biphenyl]-4-yloxy)-propyl]-benzoläthanol und
- 5 2,4-Dichlor- $\beta$ -[ $\beta$ -(2,4,6-tribromphenoxy)-propyl]-benzoläthanol.

#### B e i s p i e l 16

Ein gerührtes und in einem Eisbad gekühltes Gemisch aus  
22 Teilen 2,4-Dichlor- $\beta$ -(cyclohexylmethyl)-benzoläthanol und  
10 50 Teilen Pyridin werden 8,8 Teile Methansulfonylchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe röhrt man weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsgemisch dann in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit Trichlormethan. Die gereinigten Extrakte werden zweimal mit verdünnter Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus 2,2'-Oxybispropan werden 16,5 Teile 3-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethansulfonat, F. 105,1°C, erhalten.

#### 20 B e i s p i e l 17

Gemäß Beispiel 16 werden aus den entsprechenden Alkoholen die folgenden Methansulfonate hergestellt:

2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-hexenylmethansulfonat als Rückstand;

2-(2,4-Dichlorphenyl)-propylmethansulfonat als Rückstand;

25 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutylmethansulfonat als Rückstand;

2-(2,4-Dibromphenyl)-hexylmethansulfonat als Rückstand;

4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat;

F. 65,4°C;

809807/0761

- 1 4-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat;  
F. 44,4°C;  
3-(1,1'-Biphenyl-4-yl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethan-sulfonat als öliger Rückstand;
- 5 2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand;  
2,4-Bis-(4-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als Rückstand;  
4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand;
- 10 2-(4-Bromphenyl)-4-(2-methoxyphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand.  
2-(4-Bromphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand;  
4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butylmethansulfonat als
- 15 öliger Rückstand;  
2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand und  
4-(4-Bromphenyl)-2-(2-chlorphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rückstand.

20

B e i s p i e l 18

Ein Gemisch aus 30,4 Teilen  $\beta$ -(2-(4-Bromphenoxy)-äthyl-2,4-dichlorbenzoläthanol, 11,5 Teilen Methansulfonylchlorid, 100 Teilen Pyridin und 70 Teilen 2,2'-Oxybispropan wird über

- 25 Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden nach-einander mit verdünnter Salzsäure und zweimal mit Wasser gewa-

1 schen, getrocknet, filtriert und eingedampft, wobei 34 Teile 4-(4-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat als Rückstand erhalten werden.

5

B e i s p i e l 19

Gemäß Beispiel 18 werden aus den entsprechenden Alkoholen die folgenden Methansulfonate hergestellt:

5-(3,5-Dichlorphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

10 5-(2-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

5-(4-Chlor-3-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand.

2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2-naphthalenyloxy)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

15 5-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als öliger Rückstand;

5-(2-Chlor-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als öliger Rückstand;

20 5-(2,4-Dichlor-6-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

5-(2-Chlor-1,1'-biphenyl-4-yloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat als Rückstand;

2,4-Bis-(4-bromphenyl)-butylmethansulfonat als öliger Rück-

25 stand; und

2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2,4,6-tribromphenoxy)-pentylmethansulfonat als Rückstand.

1           B e i s p i e l    20

Eine gerührte Suspension aus 3,4 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion in 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird innerhalb 5 Minuten portionsweise mit 6,9 Teilen

5    1H-1,2,4-Triazol versetzt. Nach 10minütigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man 19,1 Teile 4-Chlor- $\alpha$ -(chlormethyl)-benzolmethanol zu. Das Ganze wird 8 Stunden unter Rühren unter Rückfluß gekocht, worauf man das Reaktionsgemisch abkühlt und in Wasser gießt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Hierauf digeriert man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan, filtriert das Produkt ab und kristallisiert es aus Methylbenzol, wobei 17,3 Teile (77 %)  $\alpha$ -(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol; F. 119°C erhalten werden.

10           B e i s p i e l    21

Ein gerührtes Gemisch aus 14 Teilen 1H-1,2,4-Triazol und 225 Teilen N,N-Dimethylformamid wird mit 6,2 Teilen einer 20 78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt. Beim Nachlassen des Schäumens gibt man 19,5 Teile 2-(2,4-Dichlorphenyl)-propylmethansulfonat zu und röhrt weitere 6 Stunden unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird dann abgekühlt und in Wasser gegossen, worauf man das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser wäscht, trocknet, filtriert und eindampft und den Rückstand aus Petroläther kristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert und getrocknet, wobei 10,2 Teile (58 %)

1 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-propyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 79,5°C,  
erhalten werden.

B e i s p i e l 22

5 Ein gerührtes Gemisch aus 16 Teilen 1H-1,2,4-Triazol in  
225 Teilen N,N-Dimethylformamid wird mit 6,8 Teilen einer  
78prozentigen Natriumhydriddispersion versetzt, worauf man  
das Ganze bis zum Nachlassen des Schäumens röhrt. Hierauf  
gibt man 23,5 Teile 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl-  
10 methansulfonat zu und röhrt weitere 24 Stunden bei Rückfluß-  
temperatur. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch ab,  
gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit  
2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden mit Was-  
ser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der  
15 Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silikagel  
unter Verwendung von Trichlormethan/Methanol (98 : 2; v/v)  
als Laufmittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufge-  
fangen und das Laufmittel wird abgedampft. Hierauf über-  
führt man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat,  
20 filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 4-Methyl-2-  
pentanon/2,2'-Oxybispropan um, wobei 18,4 Teile (70 %)  
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol-  
nitrat; F. 147,1°C, erhalten werden.

25 B e i s p i e l 23

Gemäß Beispiel 22 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen  
geeigneter Methansulfonate anstelle von 2-(2,4-Dichlorphenyl)-  
3-methylbutylmethansulfonat die folgenden Triazole und  
Triazolniträte hergestellt:  
09807/0761

- 45 -  
- 50 -

2735872

1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-butyl-1H-1,2,4-triazol; F. 70,2°C;  
1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl-1H-1,2,4-triazol; F. 62,7°C;  
1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dibromphenyl)-hexyl-1H-1,2,4-triazolnitrat;  
F. 141,7°C;  
5 1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-3-methylpentyl-1H-1,2,4-triazol-  
nitrat; F. 116,6°C;  
1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-methylpentyl-1H-1,2,4-triazol-  
nitrat; F. 146,8°C;  
10 1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-heptyl-1H-1,2,4-triazolnitrat;  
F. 144,6°C;  
1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-decyl-1H-1,2,4-triazolnitrat;  
F. 116,6°C;  
1- $\text{/\!/}$ Cyclopentyl-2-(2,4-Dichlorphenyl)-äthyl-1H-1,2,4-  
triazolnitrat; F. 149,2°C;  
15 1- $\text{/\!/}$ Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl-1H-1,2,4-triazol;  
F. 79,2°C;  
1- $\text{/\!/}$ B-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl-1H-1,2,4-  
triazolnitrat-hemihydrat; F. 124,3°C;  
1- $\text{/\!/}$ 4-Cyclohexyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl-1H-1,2,4-triazol;  
F. 96,5°C;  
20 1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-4-pentenyl-1H-1,2,4-triazolnitrat;  
F. 139,7°C und  
1- $\text{/\!/}$ -(2,4-Dichlorphenyl)-5-hexenyl-1H-1,2,4-triazol-mono-  
nitrat; F. 114,8°C.

25 Beispiele 24

Zu einem gerührten Gemisch aus 3,8 Teilen einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird eine Lösung von 21 Teilen 2,4-Bis-(4-chlorphenyl)-butyl-

809807/0761

1 methansulfonat in 45 Teilen N,N-Dimethylformamid getropft.  
Nach 15minütigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man eine  
Lösung von 7,6 Teilen 1H-1,2,4-Triazol in 45 Teilen N,N-Di-  
methylformamid zu. Man erhitzt das Gemisch langsam auf  
5 100°C und röhrt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend  
gießt man das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahiert das  
Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser ge-  
waschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige  
Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit  
10 Trichlormethan/Methanol (97,5 : 2,5; V/V) als Laufmittel ge-  
reinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das  
Laufmittel abgedampft. Hierauf überführt man den ölichen  
Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Hydrochlorid, filtriert  
das Salz ab und kristallisiert es aus Methanol/2,2'-Oxybis-  
15 propan, wobei 7 Teile (32,5 %) 1-[2,4-Bis-(4-chlorphenyl)-  
butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 173,4°C, erhalten  
werden.

B e i s p i e l 25

20 Gemäß Beispiel 24 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen  
geeigneter Methansulfonate anstelle von 2,4-Bis-(4-chlor-  
phenyl)-butylmethansulfonat die folgenden Triazole und Tri-  
azolhydrochloride hergestellt:  
1-[3-(1,1'-Biphenyl)-4-yl]-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl-  
25 1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 175,5°C;  
1-[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-  
triazol-hydrochlorid; F. 170°C;  
1-[2-(4-Bromphenyl)-4-(2-methoxyphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-  
triazol-hydrochlorid; F. 153,2°C;  
L 809807/0761

1 1-[2-(4-Bromphenyl)-4-(4-chlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 87,6°C;  
1-[4-(4-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 171,8°C;  
5 1-[2-(4-Fluorphenyl)-4-(4-methylphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 128,6°C;  
1-[4-(4-Bromphenyl)-2-(2-chlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 142,6°C und  
10 1-[2,4-Bis-(4-bromphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazol-hydrochlorid; F. 163°C.

B e i s p i e l 26

Ein Gemisch aus 6,9 Teilen 1H-1,2,4-Triazol, 3,4 Teilen einer 15 78prozentigen Natriumhydriddispersion und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid wird 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.  
Hierauf gibt man eine Lösung von 19,9 Teilen 5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentylmethansulfonat in 45 Teilen N,N-Dimethylformamid zu und röhrt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf 20 Raumtemperatur abkühlen, gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 1,1'-Oxybisäthan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen und mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Das entstandene Nitrat wird abfiltriert und aus Acetonitril/2,2'-Oxybispropan kristallisiert, wobei 13,3 Teile (64 %) 1-[5-(2-Brom-4-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; 25 F. 119,6°C, erhalten werden.

B e i s p i e l 27

Gemäß Beispiel 26 werden aus 1H-1,2,4-Triazol und entsprechenden Methansulfonaten die folgenden Triazolnitrate hergestellt:

5 1-5-(3,5-Dichlorphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 145,3°C;  
1-4-(4-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 144,6°C;  
1-5-(2-Bromphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 123,2°C;  
1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2-naphthalenyloxy)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 136,8°C;  
1-5-(4-Chlor-3-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 140°C;  
15 1-5-(4-Chlor-2-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 123,1°C;  
1-5-(2,4-Dichlor-6-methylphenoxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 153,4°C;  
1-5-(3-Chlor-1,1'-biphenyl-4-yloxy)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 135,3°C und  
20 1-2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(2,4,6-tribromphenoxy)-pentyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 166,5°C.

B e i s p i e l 28

25 Eine gerührte Natriummethylatlösung, die vorher aus 3,9 Teilen Natrium und 40 Teilen Methanol hergestellt worden ist, wird mit einem Gemisch aus 12 Teilen 1H-1,2,4-Triazol und 225 Teilen N,N-Dimethylformamid versetzt. Das Methanol wird abdestilliert, bis eine Innentemperatur von 150°C erreicht

809807/0761

- 1 ist. Nach dem Abkühlen auf 100°C gibt man 18,5 Teilen 2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexylmethansulfonat zu und röhrt weitere 2 Stunden bei 100°C. Anschließend kühlt man das Reaktionsgemisch ab, gießt es in Wasser und extrahiert das
- 5 Produkt dreimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das
- 10 Laufmittel wird abgedampft. Hierauf überführt man den Rückstand in 2,2'-Oxybispropan und Petroläther in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanon/2,2'-Oxybispropan/Petroläther, wobei 11,6 Teile (56 %) 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-hexyl-/1H-1,2,4-triazolnitrat;
- 15 F. 128,3°C, erhalten werden.

#### B e i s p i e l 29

Gemäß Beispiel 28 werden folgende Verbindungen hergestellt:

- 1-/4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butyl-/1H-1,2,4-triazol; F. 71°C durch Umsetzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 4-Cyclopentyl-2-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat und 1-/2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butyl-/1H-1,2,4-triazolhydrochlorid; F. 158,7°C, durch Umsetzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 2,4-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-butylmethansulfonat.
- 25

#### B e i s p i e l 30

Eine gerührte Natriummethylatlösung, die vorher aus 1,6 Teilen Natrium und 56 Teilen Methanol hergestellt worden ist,

- 1 wird mit 4,8 Teilen 1H-1,2,4-Triazol versetzt. Unter Normaldruck werden 40 Teile Methanol abdestilliert, worauf man 80 Teile 4-Methyl-2-pantanone zugibt und weitere 28 Teile des Lösungsmittels abdestilliert. Anschließend versetzt man mit
- 5 22 Teilen 3-(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethansulfonat und 90 Teilen N,N-Dimethylformamid und röhrt das Ganze unter Rückfluß über Nacht. Dann läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, gießt es in Wasser und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybispropan. Die
- 10 vereinigten Extrakte werden zweimal mit Wasser gewaschen und hierauf mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure versetzt. Das entstehende Nitrat wird abfiltriert und aus 4-Methyl-2-pantanone kristallisiert, wobei 6,6 Teile (27 %) 1-3-(4-Chlorphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl-1H-1,2,4-
- 15 triazolnitrat; F. 174,8°C, erhalten werden.

B e i s p i e l 31

Gemäß Beispiel 30 wird 1-3-(2-Bromphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propyl-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 168,4°C; durch Umsetzen von 1H-1,2,4-Triazol mit 3-(2-Bromphenyl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-propylmethansulfonat hergestellt.

B e i s p i e l 32

Ein Gemisch aus 5,2 Teilen α-(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 45 Teilen N,N-Dimethylformamid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Nach dem Abkühlen in einem Eisbad gibt man portionsweise 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und röhrt das Ganze, bis die Gasentwicklung aufhört. Hierauf gibt man

809807/0781

1 2,75 Teile 1-Brompropan zu und führt zunächst weitere  
2 Stunden unter Kühlung in einem Eisbad und schließlich  
über Nacht bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird  
dann in Eiswasser gegossen und das Produkt mit 1,1'-Oxybis-  
5 äthan extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, ge-  
trocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand  
wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlor-  
methan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die  
reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel  
10 wird abgedampft. Hierauf überführt man den ölichen Rückstand  
in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat, filtriert das Salz ab  
und kristallisiert es 2-Propanol/2,2'-Oxybispropan. Es wer-  
den 2,5 Teile (34,4 %) 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-propoxy-  
äthyl/-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 140°C, erhalten.

15

B e i s p i e l 33

Gemäß Beispiel 32 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen  
geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen  
hergestellt:

20 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-äthoxyäthyl/-1H-1,2,4-triazol-  
nitrat; F. 136,7°C;  
1-/2-Butoxy-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl/-1H-1,2,4-triazol-  
nitrat; F. 148,1°C;  
1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl/-1H-1,2,4-triazol-  
25 nitrat; F. 140,1°C;  
1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl/-1H-1,2,4-  
triazolnitrat; F. 139,2°C und

1 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 132,5°C.

B e i s p i e l 34

5 Ein Gemisch aus 4,5 Teilen  $\alpha$ -(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und röhrt bis zum Nachlassen des Schäumens. Nach weiterem 10 1stündigem Röhren und Erwärmen auf 40 bis 50°C kühlt man das Gemisch auf Raumtemperatur ab und gibt 5,4 Teile Bromäthan zu. Man röhrt das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur, gießt es in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, 15 filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel wird abgedampft. Hierauf überführt man den ölichen Rückstand in 20 2,2'-Oxybispropan/Hexan (1 : 5; V/V) in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanol/Hexan, wo bei 3 Teile (47,6 %) 1-[2-(4-Chlorphenyl)-2-äthoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 118,7°C, erhalten werden.

25 B e i s p i e l 35

Gemäß Beispiel 34 werden unter Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 1 1-/2-Butoxy-2-(4-chlorphenyl)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 107,1°C;
- 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(pentyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 149°C;
- 5 1-/2-(4-Chlorphenyl)-2-(pentyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 110,5°C;
- 1-/2-(4-Chlorphenyl)-2-(hexyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 117,6°C; und
- 1-/2-(4-Chlorphenyl)-2-(heptyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 118,3°C.

B e i s p i e l 36

Ein Gemisch aus 5,2 Teilen  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und röhrt bis zum Nachlassen der Gasentwicklung. Nach 1stündigem Röhren bei 40 bis 50°C werden 2,3 Teile 3-Chlor-1-propin zugegeben. Hierauf röhrt man über Nacht bei Raumtemperatur, gießt das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel wird abgedampft. Durch Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur verfestigt sich der Rückstand. Das Produkt wird abfiltriert und aus 2,2'-Oxybispropan kristallisiert.

1 lisiert, wobei 2 Teile (33,3 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propinyloxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol; F. 84°C, erhalten werden.

5

B e i s p i e l 37

Ein Gemisch aus 5,2 Teilen  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol, 50 Teilen Dimethylsulfoxid und 45 Teilen Benzol wird bis zur vollständigen Lösung gerührt. Hierauf gibt man 1 Teil einer 78prozentigen Natriumhydriddispersion zu und röhrt beim Nachlassen des Schäumens eine weitere Stunde bei 40 bis 50°C. Anschließend gibt man 3,8 Teile Dimethylsulfat zu und röhrt das Ganze über Nacht bei Raumtemperatur. Hierauf gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser und extrahiert das Produkt mit 1,1'-Oxybisäthan. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und eingedampft. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel mit Trichlormethan/Methanol (95 : 5; V/V) als Eluiermittel gereinigt. Die reinen Fraktionen werden aufgefangen und das Eluiermittel wird abgedampft. Man überführt den ölichen Rückstand in 2,2'-Oxybispropan in das Nitrat, filtriert das Salz ab und kristallisiert es aus 2-Propanol/2,2'-Oxybispropan, wobei 3 Teile (44,7 %) 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-methoxyäthyl]-1H-1,2,4-triazolnitrat; F. 145,7°C, erhalten werden.

25

B e i s p i e l 38

Ein Gemisch aus 3,2 Teilen  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanolnitrat, 2,4 Teilen 1-Chlor-2-(chlormethyl)-

1 benzol, 1,5 Teilen einer 50prozentigen Natriumhydriddispersion, 70 Teilen Dimethylsulfoxid und 63 Teilen Benzol wird  
2 1/2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf gibt man  
Wasser zu und extrahiert das Produkt zweimal mit 2,2'-Oxybis-  
5 propan. Anschließend wäscht man den Extrakt zweimal mit Wasser und trennt das Lösungsmittel unter verminderterem Druck ab. Der Rückstand wird aus 2,2'-Oxybispropan kristallisiert, wobei 3 Teile 1-{2-[(2-Chlorphenyl)-methoxy]-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl}-1H-1,2,4-triazol; F. 106,4°C erhalten werden.

10

#### B e i s p i e l 39

Gemäß Beispiel 38 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen in Form der freien Basen bzw. durch Umsetzen der freien Basen mit Salpetersäure in Form der Nitrate hergestellt:  
15 1-2-[(4-Chlorphenyl)-methoxy]-2-(2,4-dichlorphenyl)-äthyl -1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 164,9°C;  
1-{2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-[(2,4-dichlorphenyl)-methoxy]-äthyl}-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 170°C und  
20 1-{2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-[(2,6-dichlorphenyl)-methoxy]-äthyl}-1H-1,2,4-triazol; F. 126,3°C.

#### B e i s p i e l 40

Gemäß Beispiel 10 wird aus 2,4-Dibrombenzolacetonitril  
25 2,4-Dibrombenzolessigsäuremethylester, Kp. 105 bis 110°C/  
0,1 Torr hergestellt.

1

B e i s p i e l 41

Gemäß Beispiel 13 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

5

2,4-Dibrom-β-(2-methylpropyl)-benzoläthanol als Rückstand;  
2,4-Dibrom-β-(1-methyläthyl)-benzoläthanol als Rückstand und  
2,4-Dibrom-β-(1-methylpropyl)-benzoläthanol als Rückstand.

10

B e i s p i e l 42

Gemäß Beispiel 16 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen hergestellt:

$\beta$ - $(2,4\text{-Dibromphenyl})$ -4-methylpentyl-methansulfonat als Rückstand;

15

$\beta$ - $(2,4\text{-Dibromphenyl})$ -3-methylbutyl-methansulfonat als Rückstand und

$\beta$ - $(2,4\text{-Dibromphenyl})$ -3-methylpentyl-methansulfonat als Rückstand.

20

B e i s p i e l 43

Gemäß Beispiel 32 werden durch Umsetzen von (2-Methylpropyl)-methansulfonat mit α-(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol bzw. α-(2,4-Dichlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol die folgenden Verbindungen hergestellt:

25

1- $\beta$ - $(4\text{-Chlorphenyl})$ -2-(2-methylpropoxy)-äthyl-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 114,5°C und  
1- $\beta$ - $(2,4\text{-Dichlorphenyl})$ -2-(2-methylpropoxy)-äthyl-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 148°C.

1 Beispiel 44

Gemäß Beispiel 34 wird 1-/2-(4-Chlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 100,4°C durch Umsetzen von α-(4-Chlorphenyl)-1H-1,2,4-triazol-1-äthanol mit  
5 3-Brom-1-propen hergestellt.

Beispiel 45

Gemäß Beispiel 22 werden unter Verwendung äquivalenter Mengen geeigneter Ausgangsmaterialien die folgenden Verbindungen 10 hergestellt:

1-/2-(2,4-Dibromphenyl)-4-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 153,6°C;

1-/2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylbutyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 142,9°C;

15 1-/2-(4-Chlorphenyl)-2-(1-methyläthoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 135,3°C;

1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1-methyläthoxy)-äthyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 146,1°C; und

20 1-/2-(2,4-Dibromphenyl)-3-methylpentyl]-1H-1,2,4-triazol-mononitrat; F. 131,8°C.